

JP10195320

Publication Title:

ANIONIC BLACK DYE

Abstract:

Abstract of JP10195320

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a black dye showing good dyeing properties and light fastness and used for e.g. paper and pulp without using tolidine and dianisidine by selecting a mono- or di-functional amine or phenol as the coupling component of a trisazo dye. SOLUTION: This invention provides an anionic dye of formula I (wherein K is a group of a coupling component). In the last coupling reaction, a compound of e.g. formula II (in the case in which $n=1$) or a compound of e.g. formula III (in the case in which $n=2$) is reacted as the coupling agent. In the formulas, R1 and R2 are each H, a 1-4C alkyl or alkoxyl, OH, NO₂, halogeno, CN, CF₃, SO₃H, COOH or the like; R3 is H, a 1-4C alkyl; R4 is H, or a 1-3C alkyl; R11 is a 1-3C alkyl or alkoxyl; R12 is a 1-3C alkyl or acetyl or the like; m is 0-3; n is 1 or 3; and a and e are each 1 or 2. Tolidine or dianisidine which is a carcinogenic compound is not used as the material. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195320

(43)公開日 平成10年(1998)7月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 B	31/18	C 0 9 B	31/18
	31/28		31/28
	33/28		33/28
	45/24		45/24
			Z
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)			
(21)出願番号	特願平9-3673	(71)出願人	391025659
(22)出願日	平成9年(1997)1月13日		株式会社日本化学工業所
			和歌山県和歌山市小雑賀1丁目1番47号
		(72)発明者	井上 要
			和歌山県和歌山市古屋459-4
		(72)発明者	今中 裕
			和歌山県和歌山市小雑賀2丁目2-43
		(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54)【発明の名称】 アニオン性黒色染料

(57)【要約】

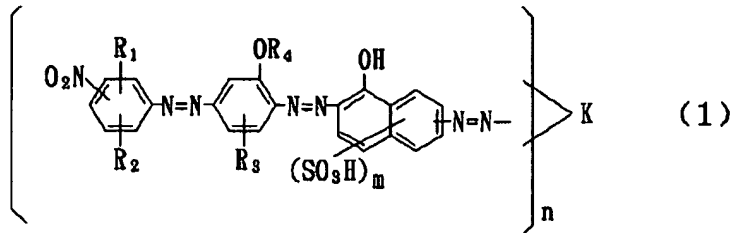
【課題】 本発明は新規なアニオン性黒色染料を提供する。

【解決手段】 本発明のアニオン性黒色染料はバルブ、紙、セルロース繊維製品あるいは皮革の染色に適しており、耐光性も優れているので印刷インク、記録用インクの染料としても好適である。

【特許請求の範囲】

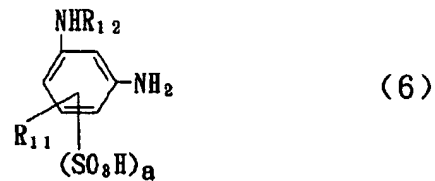
【請求項1】 式

【化1】



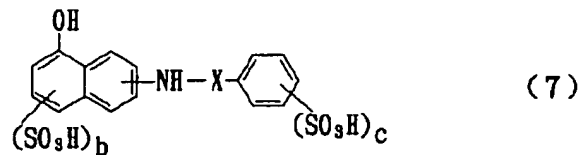
〔式中、 R_1 、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、 SO_2R_5 (R_5 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基)、 $-SO_2N(R_6R_7)$ (R_6 、 R_7 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基)、 $-COOH$ 、 $-CON(R_8R_9)$ (R_8 、 R_9 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル)を、
 R_3 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、水酸基、 $C_1 \sim C_3$ のジアルキルアミノ基、 $-NHCO R_{10}$ (R_{10} はアミノ基、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基)を、
 R_4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を、
 m は0~3、 n は1または2を、
 そして K はカップリング成分の基であって、 $n=1$ の場合

合は、式
 【化2】



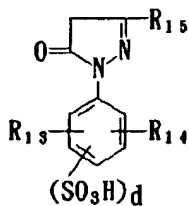
〔式中、 R_{11} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ のアルコキシ基、 R_{12} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、アセチル基、カルボニルアミノ基、 a は1~2を表す)で表されるカップリング成分、式

【化3】



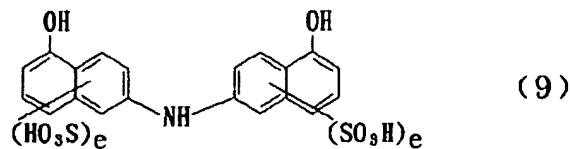
〔式中、 X は直結合またはアルキレン- CO -基、 b は1~3、 c は0~1の数を表す)で表されるカップリング成分、または式

【化4】



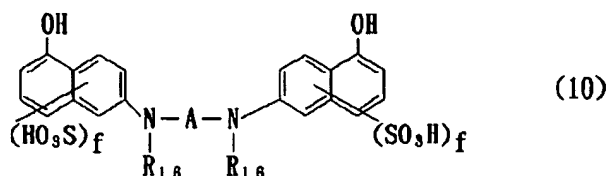
〔式中、 R_{13} 、 R_{14} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、ハロゲン基、 R_{15} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、カルボニル基、カルボメチル基、 d は1~2を表す)で表わされるカップリング成分、
 $n=2$ の場合は、式

【化5】



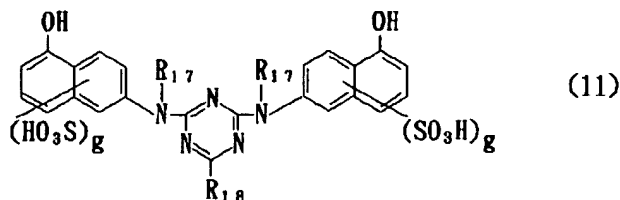
〔式中、 e は1~2を表す)で表されるカップリング成分、式

【化6】



(式中、 R_{16} は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 A は $-C$
 $O-$ 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 f は1~2を表す)で表

されるカップリング成分、または式
 【化7】



(式中、 R_{17} は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 R_{18} は $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ のアルカノールアミン、芳香族アミン、水酸基、 g は1~2を表す)で表されるカップリング成分である]で表される化合物またはその金属錯体からなるアニオン性黒色染料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紙、パルプ、皮革、セルロース繊維を染色するための、また印刷インク、記録用インクを染色するのに有用なアニオン性黒色染料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、紙、パルプ、皮革、各種繊維材料を染色する場合に染色性が良く、黒色に染める染料としては、C.I. Direct Black 154、C.I. Direct Black 169等がよく知られ使用されているが、これらの染料の大きな欠点は主原料としてトリジン、ジアニシジンを使用するが、これらトリジン、ジアニシジンは労安法特定化学物質に指定され、発癌性等により人体や環境への悪影響の為にその使用、取り扱いに関しては法規制を強く受

け、極めて厳重な防備設備のもとに作業をする事を義務づけられる等、安全管理面および生産効率向上面において大きな障害となっている。即ち、造る側、使用する側に大きな障壁になっている。また、トリジン、ジアニシジン系以外の染料を用いた紙、パルプ用黒色染料としては、C.I. Direct Black 166、C.I. Direct Black 168、C.I. Direct Black 19、C.I. Direct Black 22等も使用されているが、染色性および耐光性等において満足する結果が得られていないのが実情である。

【0003】

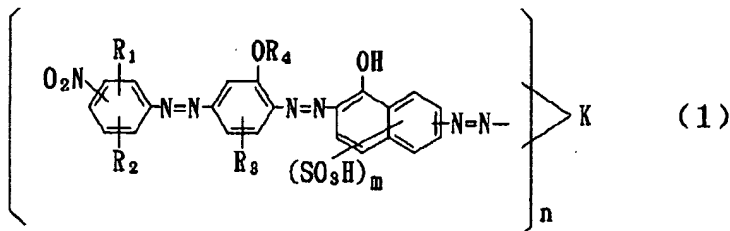
【発明が解決しようとする課題】従って、トリジン、ジアニシジンを使用することなく染色性および耐光性の良好な紙、パルプ用の黒色染料の開発が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記したような欠点のない染料を提供すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は式

【化8】

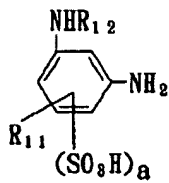


(式中、 R_1 、 R_2 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン基、シアノ基、 $-CF_3$ 、 $-SO_3H$ 、 SO_2R_5 (R_5 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基)、 $-SO_2N(R_6R_7)$ (R_6 、 R_7 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基)、 $-COOH$ 、 $-CON(R_8R_9)$ (R_8 、 R_9 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル)を、 R_3 は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、水酸基、 $C_1 \sim C_3$ のジアルキルアミノ基、 $-NHCOR_{10}$ (R_{10} はアミノ基、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル

基)基を、 R_4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を、 m は0~3、 n は1または2を、

【0006】そして K はカップリング成分の基であって、 $n=1$ の場合は、式

【化9】

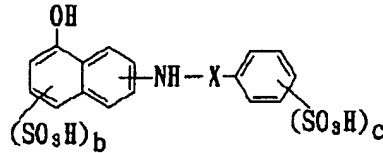


(6)

(式中、 R_{11} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ のアル

コキシ基、 R_{12} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、アセチル基、カルボニルアミノ基、 a は1~2を表す)で表わされるカップリング成分、式(式中、 R_{11} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ のアルコキシ基、 R_{12} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、アセチル基、カルボニルアミノ基、 a は1~2を表す)で表されるカップリング成分、式

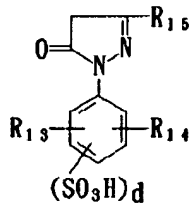
【化10】



(7)

(式中、 X は直結合またはアルキレン-CO-基、 b は1~3、 c は0~1の数を表す)で表されるカップリング成分、または式

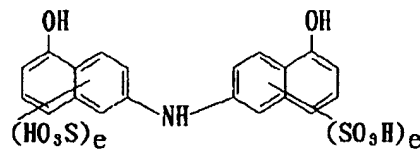
【化11】



(8)

(式中、 R_{13} 、 R_{14} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ基、ハロゲン基、 R_{15} は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、カルボニル基、カルボメチル基、 d は1~2を表す)で表わされるカップリング成分、

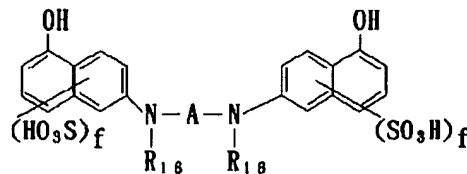
【0007】 $n=2$ の場合は、式
【化12】



(9)

(式中、 e は1~2を表す)で表されるカップリング成分、式

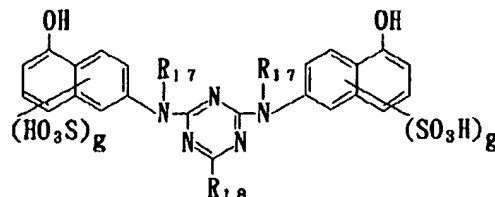
【化13】



(10)

(式中、 R_{16} は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 A は-CO-、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 f は1~2を表す)で表

されるカップリング成分、または式
【化14】



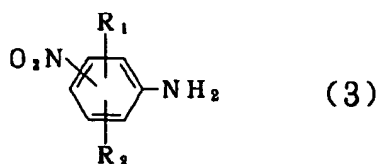
(11)

(式中、 R_{17} は水素、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 R_{18} は $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミン、 $C_1 \sim C_4$ のアルカノールアミン、芳香族アミン、水酸基、 g は1~2を表す)で表されるカップリング成分である)で表される化合物またはその金属錯体からなるアニオン性黒色染料に係る。

【0008】本発明のアニオン黒色染料は、例えば次の

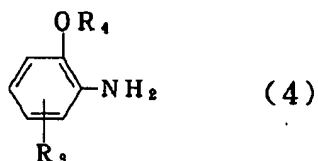
様にして製造することができる、
即ち、式

【化15】



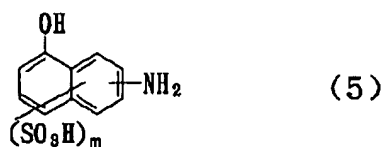
(式中、 R_1 、 R_2 は前記と同じ意味を表す)で表されるニトロアニリン類(例えばp-ニトロアニリン、2-メトキシ-4-ニトロアニリン、2-スルホ-4-ニトロアニリン等が挙げられる)を、例えば鉍酸中0~10℃で亜硝酸ソーダを用いてジアゾ化し、式

【化16】

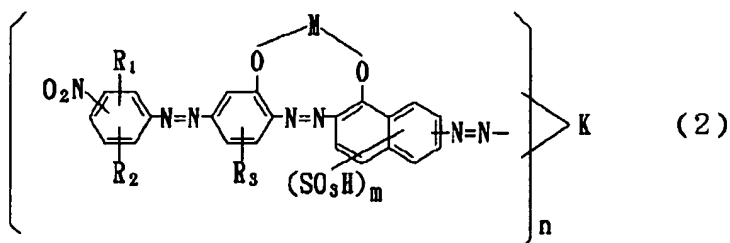


(式中、 R_3 、 R_4 は前記と同じ意味を表す)で表されるアニリン類(例えば2,5-ジメトキシアニリン、p-クレシジン等が挙げられる)とカップリング反応した後、得られたカップリング物を更に、例えば、鉍酸中0~60℃で亜硝酸ソーダでジアゾ化し、式

【化17】



(式中、mは前記と同じ意味を表す)で表されるアミノヒドロキシナフタレンスルホン酸類と0~10℃、pH9



で表すことができる。

【0011】本発明の染料はパルプ、紙、セルロース繊維製品あるいは皮革の染色に適しており、耐光性も優れている。このため印刷インク、記録用インク用の染料としても適している。また染色力も強く、染色後の廃水等も殆ど無色であるから廃水等の処理も容易である。

【0012】なお本発明の染料を紙、パルプの染色に使用する場合は希釈性、飛散性等の取り扱い上から液状品が好ましいが、必要に応じて反応液をスプレー乾燥あるいは反応液を塩析、ろ過、湿ケーキを造粒機にかけて顆粒状にしたり、乾燥し、粉碎して、結晶粉末を得ること

も可能である。次に本発明の染料の合成例および染色例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0009】カップリング反応は一般的に0~10℃、pH4~9で実施することにより一般式(1)で表されるアニオン性黒色染料を得ることができる。次いでこのようにして得られた反応液をろ過(必要に応じて塩析してもよい)、あるいは反応液を鉍酸で酸析した後、ろ過し、水洗を行い無機塩を十分に除き、得られた湿ケーキに水とリチウムまたはナトリウムの水酸化物、炭酸塩、または必要に応じてエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、N-メチルピロリゾン、DMI等の有機溶剤、および尿素のような一般的なヒドロトロブ剤を加えることにより、液状化染料を得ることができる。尚、液状化を容易にするために反応液を逆浸透膜、限外ろ過膜、電気浸透膜等で処理して無機塩を除去することもできる。

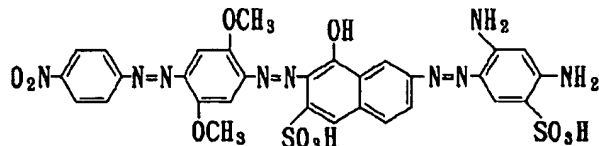
【0010】更にこの染料は、耐光性を向上させるために金属錯体とすることができる。金属錯体としては銅、コバルト、ニッケル、マンガン等の錯体があり、例えば硫酸銅とアンモニア水またはアミノアルコールヘキサメチレンテトラミンとからなる銅錯塩化剤を加えて95℃以下の温度で行うと一般式(1)の染料の錯体得られる。これら錯体は、式

【化18】

【0013】実施例1

p-ニトロアニリン13.8部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、2,5-ジメトキシアニリン15.3部(100%換算)を濃塩酸11部、水200mlと共に加熱して、完溶した溶液に水を加えて冷却し、5℃以下で、p-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸10部を添加した後、60℃に上昇し、同温度で1時間

を要して、20%亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液を、 γ 酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlからなる溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入し、更に、1時間同温度および同pHで1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸80部を加えた後、0~5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液35部を加えてジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液を、m-



【0014】実施例2

実施例1と同様に反応を行った後、ろ過する前に濃塩酸70部で酸析した後、ろ過する。得られた湿ケーキ300部を水455部、トリエタノールアミン45部、尿素200部で溶解して、長期間貯蔵にも安定な液状化染料溶液組成物1000部を得た。

【0015】実施例3

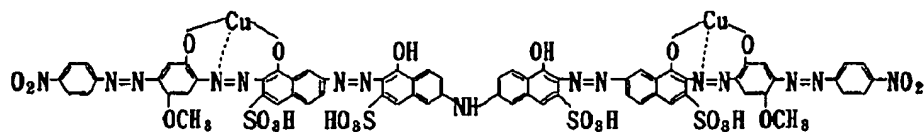
p-ニトロアニリン13.8部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、2,5-ジメトキシアニリン15.3部(100%換算)を濃塩酸11部、水200mlと共に加熱して、完溶した溶液に氷を加えて冷却し、5℃以下で、p-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸10部を添加した後、60℃に上昇し、同温度で1時間を要して、20%亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化

フェニレンジアミン-4-スルホン酸18.8部(100%換算)、ソーダ灰40部および水250mlからなる溶液に5℃以下、pH7~8で1時間要して流入し、更に、同pHおよび同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。このようにして得られた反応溶液をろ過、乾燥して100部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化19】

溶液を、 γ 酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlからなる溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入して、更に1時間同温度および同pHで1時間攪拌してカップリング反応を終了させる。次いで、この反応液に濃塩酸80部を加えた後、0~5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液35部でジアゾ化を完結させる。このジアゾ化溶液を、ジ-J酸31.5部(100%換算)、ソーダ灰35部および水300mlからなる溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入して、同pHおよび同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。反応完結後、硫酸銅(M.W. 250)27.5部を28%アンモニア水50部、水150部に溶解した溶液およびジエタノールアミン14部を投入して90~95℃で、薄層クロマトで出発物質が確認できなくなるまで反応を行う。反応完結後、ろ過、乾燥して110部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化20】

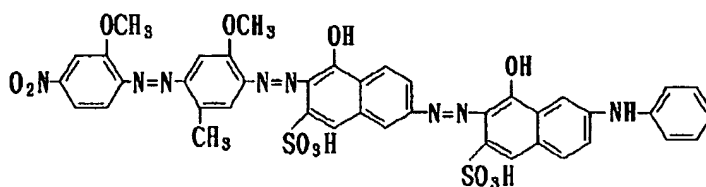


【0016】実施例4

2-メトキシ-4-ニトロアニリン16.8部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、p-クレシジン13.7部(100%換算)を濃塩酸11部、水150mlに加熱して、完溶した溶液に氷を加えて、5℃以下で、2-メトキシ-4-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、 γ 酸ソーダ30部を加えて同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸40部を添加した後、50℃に上昇して、同温度で1時間を要して、20%亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液をJ酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlの溶

液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入して、更に1時間同温度および同pHで1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。この反応液に濃塩酸80部を加え、0~5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液35部でジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液を、フェニル γ 酸31.5部(100%換算)、ソーダ灰35部および水300mlの溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入して、同pHおよび同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。反応終了後、ろ過、乾燥して110部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化21】

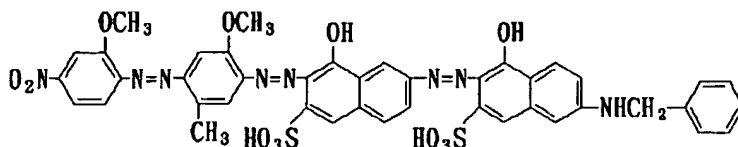


【0017】実施例5

実施例4のフェニルア酸をベンジルア酸に替えることに

より遊離酸の形で110部の下記構造の染料を得た。

【化22】

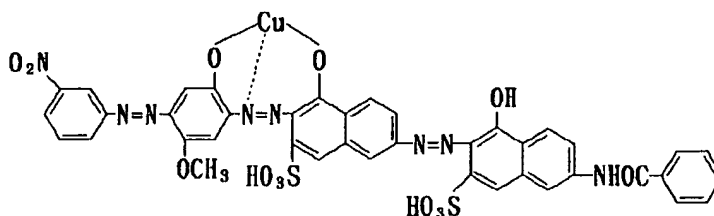


【0018】実施例6

m-ニトロアニリン13.8部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、2,5-ジメトキシアニリン15.3部(100%換算)を濃塩酸11部、水200mlと共に加熱して、完溶した溶液に氷を加えて冷却し、5℃以下で、m-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸10部を添加した後、60℃に上昇し、同温度で1時間を要して、20%の亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液をア酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlからなる溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入し、更に、一時温度及び同pHで1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、こ

の反応液に濃塩酸80部を加えた後、0~5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液36部を加えてジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液をベンゾイルア酸18.8部(100%換算)、ソーダ灰40部及び水250mlからなる溶液に5℃以下、pH7~8で1時間要して流入し、更に、同pH及び同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。反応完結後、硫酸銅(m.w. 250)27.6部を28%アンモニア水50部、水150部に溶解した溶液及びジエタノールアミン14部を投入して90~95℃で、薄層クロマトで出発物質が確認できなくなるまで反応を行う。このようにして得られた反応溶液を濾過し、乾燥して115部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化23】



【0019】実施例7

カップリング成分の製法

H酸16部(100%換算)を水200ml、苛性ソーダ42.4部に溶解した溶液を、シアヌルクロライド9.5部、分散剤1部を0℃の氷水200ml中に分散した溶液中に0~5℃で1時間要して流入した後、同温度で1時間攪拌して、薄層クロマトで未反応のH酸が無くなったのを確認後、ソーダ灰2部を投入してpHを約4に調製した後、H酸23.9部(100%換算)を水200ml、苛性ソーダ2.4部に溶解した溶液を投入して、1時間を要して60℃に上昇し、同温度で1時間攪拌した。薄層クロマトで未反応のH酸が確認できなくなった後、ジエタノールアミン5.8部を投入し、90~95℃に上昇させ、1時間攪拌後、ソーダ灰5.5部を添加して、更に同温度で2時間反応してカップリング成分溶液60

0部を得た。

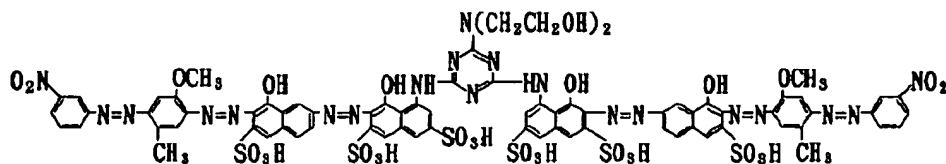
【0020】実施例8

m-ニトロアニリン13.8部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、p-クレシジン13.7部(100%換算)を濃塩酸11部、水150mlと共に加熱して、完溶した溶液に氷を加えて冷却し、5℃以下でm-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、同温度で1時間攪拌して反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸10部を加え、60℃に上昇して、同温度で1時間を要して20%亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液を、ア酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlからなる溶液に5℃以下、pH9~10で1時間要して流入して更に、1時間同温度および同pHで1時間攪拌してカップリング反応

を完結させる。この反応液に濃塩酸80部を加え、0～5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液35部でジアゾ化を完結させる。このジアゾ化溶液を実施例5で得られたカップリング成分溶液に、5℃以下で10%ソーダ灰溶液でpH9～10を保持しながら、1時間要して流入して、更

に、同pHおよび同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。反応終了後、塩析、ろ過、乾燥して120部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化24】

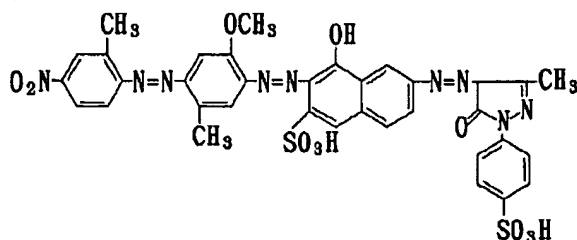


【0021】実施例9

2-メチル-4-ニトロアニリン15.2部(100%換算)を公知の方法によりジアゾ化した後、p-クレジジン13.7部(100%換算)を濃塩酸11部、水150mlと共に加熱して、完溶した溶液に氷を加えて冷却し、5℃以下で、2-メチル-4-ニトロアニリンのジアゾ化溶液を1時間要して投入して、硫酸ソーダ30部を添加して同温度で1時間攪拌して反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸40部を添加した後、50℃に上昇して、同温度で1時間を要して20%亜硝酸ソーダ溶液50部を滴下し、ジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液をγ酸23.9部(100%換算)、ソーダ灰20部、水160mlからなる溶

液に5℃以下、pH9～10で1時間要して流入して、更に1時間同温度および同pHで1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。次いで、この反応液に濃塩酸80部を加え、0～5℃で20%亜硝酸ソーダ溶液35部でジアゾ化を完結させる。このようにして得られたジアゾ化溶液を、1-(4'-スルホフェニル)-メチル-5-ピラゾロン25.4部(100%換算)、ソーダ灰35部および水300mlからなる溶液に5℃以下、pH9～10で1時間要して流入して、同pHおよび同温度で1時間攪拌してカップリング反応を完結させる。反応を完結させた後、ろ過、乾燥して110部の遊離酸の形で下記の構造の染料を得た。

【化25】



【0022】染色例1

叩解度25°SRのLBKP:NBKP(50:50)パルプ100部(乾燥重量20部)と水600部のパルプ溶液に上記実施例1で得られた染料1部(添加する前に60mlの熱水に溶解する)を添加してかきまぜた。10分後、常法によるサイジングと固定を行った。これに水1300部を加えて希釈した後、常法に従って抄紙した。抄紙廃液の着色は全く無く、得られた染色紙は良好な耐光、湿潤およびアルコール堅牢度を有するカラーバリューのある黒色であった。

染色例2

染色例1で使用した実施例1の染料に替えて実施例2で得られた染料9部を添加すると、染色例1と同様の染色物が得られた。

染色例3

染色例1に使用した実施例1の染料に替えて実施例3で得られた染料1部を添加すると、染色例1と同様の染色物が得られた。

染色例4

染色例1に使用した実施例1の染料に替えて実施例4で得られた染料1部を添加すると、染色例1と同様の染色物が得られた。

【0023】比較染色例1

叩解度25°SRのLBKP:NBKP(50:50)パルプ100部(乾燥重量20部)と水600部のパルプ溶液にC.I. Direct Black 154の染料1.4部(添加する前に90mlの熱水に溶解する)を添加してかきまぜた。10分後、常法によるサイジングと固定を行った。これに水1300部を加えて希釈した後、常法に従って抄紙した。

比較染色例2

比較染色例1に使用した染料に替えてC.I. Direct Black 166の染料1.4部を添加して染色物を得た。

比較染色例3

比較染色例1に使用した染料に替えてC.I. Direct Black 168の染料1.4部を添加して染色物を得た。

比較染色例4

比較染色例1に使用した染料に替えてC.I. Direct Black

k 19の染料1.5部を添加して染色物を得た。

【0024】染色例1～4および比較染色例1～4で得られた染色紙をFade-Meter〔XenonArc灯：スガ試験機(株)型式FAL-3H〕にて耐光堅牢度を測定した(JIS L0804変退色グレースケールで判定)。抄紙後の排出液の着色度(白色汚染)および抄紙時に使用するろ紙の着色度(ろ紙汚染)を目視にて判定した。その結果を以

下の表1に示す。

【0025】着色度(目視)判定基準および記号

◎：極めて少ない

○：少ない

×：多い

【表1】

染料	耐光堅牢度	白水汚染	ろ紙汚染
染色例1	5級	◎	◎
染色例3	5級	◎	◎
染色例4	5級	◎	◎
比較染色例1	1～2級	○	○
比較染色例2	1～2級	○	○
比較染色例3	1～2級	×	×
比較染色例4	3級	×	×

【0026】染色例5

木綿100部を室温で水5000部に溶解した上記実施例7で得られた染料4部、炭酸ナトリウム2部および硫酸ナトリウム20部の染浴に加える。染浴は約30分かけて90～95℃に加温し、同温度で30分保持した。その後、染色した木綿を濯ぎ、乾燥して緑味黒色の染色物を得た。

染色例6

100部のクロムなめしをした皮革を800部の水、2部の25%アンモニア水溶液および3部の1モルのノニルフェノールの10モルのエチレンオキサイドの付加物

で50℃において90分間湿らせた。次いで槽を排出し、皮革を50℃の400部の水、1.5部の25%アンモニア水溶液、2部ファットリカーリング剤(脂肪酸エステルエマルジョン)および1部のフェノールシンタン(フェノールと硫酸の縮合生成物)で処理した。10分後、実施例6で得られた8部の染料(あらかじめ50℃の400部の水に溶解したもの)を加え、ドラミングを60分間続けた。次いで槽を、1.5部の85%酸溶液を2回加え(2回の添加の間隔分)酸性化した。10分後、皮革を洗浄し、乾燥し、硬化させた。顕著な堅牢度を有する均一な黒色の皮革を得た。

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード*(参考)

G 0 1 N 21/21

G 0 1 N 21/21

Z 2 G 0 5 9

G 0 1 J 4/04

G 0 1 J 4/04

Z

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-195395(P2001-195395)

(22)出願日 平成13年6月27日(2001.6.27)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 長島 健

大阪府吹田市山田東2丁目30-7-306

(72)発明者 萩行 正憲

大阪府高槻市弥生が丘町25-16

(72)発明者 平中 弘一

香川県高松市古新町8番地の1 松下電
子工業株式会社内

(74)代理人 100062926

弁理士 東島 隆治

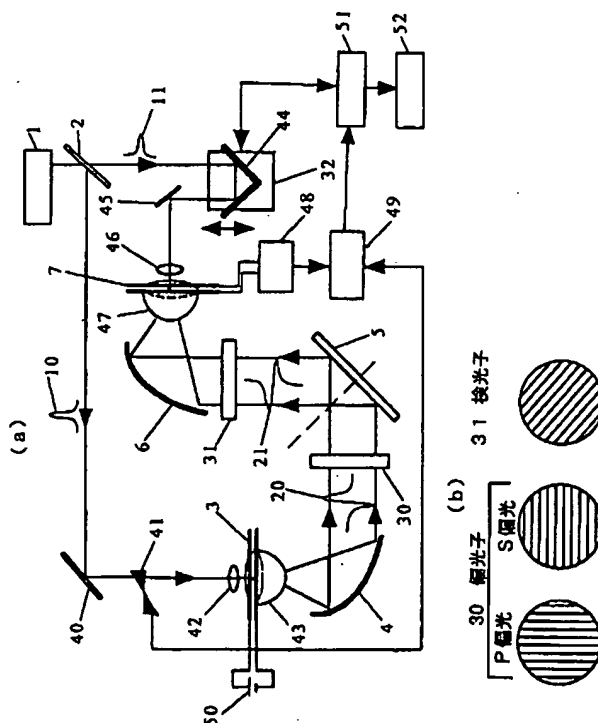
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 偏光解析装置及び偏光解析方法

(57)【要約】

【課題】 テラヘルツ領域における試料の複素光学定数スペクトルをリファレンス測定を必要とせずに導出することのできる時間領域偏光解析装置を提供する。

【解決手段】 本発明の偏光解析装置は、光パルスを発生する光源と、光源から射出された光パルスを分割する光分割手段と、分割した一方の光パルスを入力して電磁波を放射する電磁波放射手段と、放射された電磁波を平行化する平行化手段と、平行化された電磁波を入力して偏光電磁波を透過させ且つ偏光面を切替可能な偏光手段と、試料で反射した偏光電磁波を入力して偏光電磁波成分を透過させる検光手段と、透過した偏光電磁波成分を集光する集光手段と、分割された他の一方の光パルスを可変的に時間遅延させる光学的時間遅延手段と、集光された偏光電磁波成分と時間遅延された他の一方の光パルスとを入力して集光された偏光電磁波成分を電気信号に変換する電磁波検出手段と、を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光パルスを発生する光源と、前記光源から射出された光パルスを分割する光分割手段と、分割した一方の光パルスを入力して電磁波を放射する電磁波放射手段と、放射された電磁波を平行化する平行化手段と、平行化された電磁波を入力して偏光電磁波を透過させ且つ偏光面を切換可能な偏光手段と、試料で反射した前記偏光電磁波を入力して偏光電磁波成分を透過させる検光手段と、前記透過した偏光電磁波成分を集光する集光手段と、分割された他の一方の光パルスを可変的に時間遅延させる光学的時間遅延手段と、集光された前記偏光電磁波成分と前記時間遅延された他の一方の光パルスとを入力して、集光された前記偏光電磁波成分を電気信号に変換する電磁波検出手段と、を有することを特徴とする偏光解析装置。

【請求項2】 光パルスを発生する光源と、前記光源から射出された光パルスを分割する光分割装置と、分割した一方の光パルスを入力して電磁波を放射する電磁波放射素子と、放射された電磁波を平行化する第1の光学系と、平行化された電磁波を入力して偏光電磁波を透過させ且つ偏光面を切換可能な偏光子と、試料で反射した前記偏光電磁波を入力して偏光電磁波成分を透過させる検光子と、前記透過した偏光電磁波成分を集光する第2の光学系と、分割された他の一方の光パルスを可変的に時間遅延させる第3の光学系と、集光された前記偏光電磁波成分と前記時間遅延された他の一方の光パルスとを入力して、集光された前記偏光電磁波成分を電気信号に変換する電磁波検出素子と、を有することを特徴とする偏光解析装置。

【請求項3】 試料で反射したs偏光電磁波及びp偏光電磁波の前記電気信号を時間分解した時間分解波形をフーリエ変換し、s偏光電磁波及びp偏光電磁波の振幅及び位相の情報を算出する算出手段を更に有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の偏光解析装置。

【請求項4】 前記算出手段が、試料で反射したs偏光電磁波及びp偏光電磁波の振幅と位相の情報より、振幅反射率比 r_p/r_s (r_s 及び r_p はそれぞれs偏光電磁波及びp偏光電磁波に対する試料の振幅反射率)及び位相差 $\delta_p - \delta_s$ (δ_s 及び δ_p はそれぞれ試料で反射されたs偏光電磁波及びp偏光電磁波の位相)を用いて複素光学定数スペクトルを更に導出することを特徴とする請求項3に記載の偏光解析装置。

【請求項5】 前記電磁波の周波数が100GHzから20THzの周波数範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかの請求項に記載の偏光解析装置。

【請求項6】 前記光源が、フェムト秒パルスレーザ又は半導体レーザであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかの請求項に記載の偏光解析装置。

【請求項7】 前記光分割手段又は前記光分割装置が、

ビームスプリッタであることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかの請求項に記載の偏光解析装置。

【請求項8】 光源から光パルスを発生させる発生ステップと、前記光源から射出された光パルスを分割する分割ステップと、分割した一方の光パルスを入力して電磁波を放射する電磁波放射ステップと、放射された電磁波を平行化する平行化ステップと、平行化された電磁波から第1の偏光電磁波を抽出する第1の偏光ステップと、分割された他の一方の光パルスを用いて前記試料で反射した前記第1の偏光電磁波を検出する第1の検出ステップと、平行化された電磁波から第2の偏光電磁波を抽出する第2の偏光ステップと、前記他の一方の光パルスを用いて試料で反射した前記第2の偏光電磁波を検出する第2の検出ステップと、前記他の一方の光パルスを可変的に時間遅延させる光学的時間遅延ステップと、を有することを特徴とする偏光解析方法。

【請求項9】 前記第1の偏光電磁波がs偏光電磁波(入射面に対して電場ベクトルが垂直な電磁波)及びp偏光電磁波(入射面に対して電場ベクトルが平行な電磁波)のいずれか一方であり、前記第2の偏光電磁波が他の一方であることを特徴とする請求項8に記載の偏光解析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分光学的方法による材料の光学的及び電気的特性測定を行う解析装置及び解析方法に関し、特に、リファレンス測定を必要とせず非破壊・非接触で材料を測定する解析装置及び解析方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】テラヘルツ波領域(100GHz~20THz)における時間領域分光法は、この周波数帯における試料の屈折率と消衰係数からなる複素屈折率、複素電気伝導度、あるいは複素誘電率などの複素光学定数を、Kramers-Kronig変換などを必要とせずに、直接的に測定できるという特徴を有する分光法である。さらにテラヘルツ波領域の複素光学定数から、固体、液体又はガスに関する、他の周波数帯での測定では得ることが困難な種々の情報が得られる。しかも、複素光学定数の非接触、非破壊測定が可能である。このような背景からテラヘルツ波領域の時間領域分光法の研究開発及びそれを用いた物性研究が精力的に行われている。

【0003】テラヘルツ時間領域分光法を使用した多くの研究が固体、液体、及びガスについて実施されているが、これら研究の多くはテラヘルツ電磁波の透過測定を実施している。他の従来の幾つかの研究においては、テラヘルツ電磁波の透過率が小さな試料の光学定数を導出するために、当該試料を反射した電磁波を測定する。

【0004】従来例1の透過測定による時間領域分光法の概要を図5を参照して説明する。従来例1の時間領域